

10/518025

DT05 Rec'd PCT/PTO 15 DEC 2004

DOCKET NO.: 263261US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hitoshi KATO, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP04/00370

INTERNATIONAL FILING DATE: January 19, 2004

FOR: CVD METHOD FOR FORMING SILICON NITRIDE FILM ON TARGET SUBSTRATE

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY
Japan

APPLICATION NO
2003-016659

DAY/MONTH/YEAR
24 January 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP04/00370.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Corwin P. Umbach, Ph.D.
Registration No. 40,211

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

19. 1. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 06 FEB 2004

WIPO記載されず
PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 2 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 1 6 6 5 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 1 6 6 5 9]

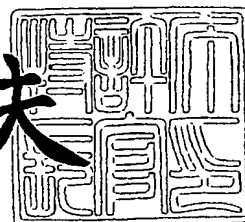
出 願 人 東京エレクトロン株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 1 0 8 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 JPP021065

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01L 21/205

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 TBS 放送センター東
 京エレクトロン株式会社内

 【氏名】 加藤 寿

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 TBS 放送センター東
 京エレクトロン株式会社内

 【氏名】 織戸 康一

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 TBS 放送センター東
 京エレクトロン株式会社内

 【氏名】 菊地 宏之

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 TBS 放送センター東
 京エレクトロン株式会社内

 【氏名】 真久 眞吾

【特許出願人】

 【識別番号】 000219967

 【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社

 【代表者】 東 哲郎

【代理人】

 【識別番号】 100090125

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 浅井 章弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 049906

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105400

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 成膜方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 真空引き可能になされた処理容器内に処理ガスを供給して、所定のプロセス温度で被処理体の表面にシリコン窒化膜を形成する成膜方法において、

前記処理ガスとしてアンモニアとヘキサエチルアミノジシランを用いるようにしたことを特徴とする成膜方法。

【請求項 2】 前記プロセス温度は 430～550℃の範囲内であることを特徴とする請求項 1 記載の成膜方法。

【請求項 3】 前記アンモニアの流量は前記ヘキサエチルアミノジシランの 30～90 倍の範囲内であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコン窒化膜 (SiN) を形成する成膜方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、半導体集積デバイスを形成するために、そのデバイス中の絶縁膜としては、SiO₂、PSG (Phospho Silicate Glass)、P (プラズマ) - SiO、P (プラズマ) - SiN、SOG (Spin On Glass)、Si₃N₄ (シリコン窒化膜) 等が用いられる。

半導体ウエハの表面に上述したようなシリコン酸化膜やシリコン窒化膜を形成するには、成膜ガスとしてモノシラン (SiH₄) やジクロルシラン (SiH₂Cl₂) やヘキサクロロジシラン (Si₂Cl₆)、ビスターシャル プチルアミノシラン (BTBAS) 等のシラン系ガスを用いて熱 CVD (Chemical Vapor Deposition) により成膜する方法が知られている (例えば特許文献 1)。

具体的には、例えばシリコン酸化膜を堆積する場合には、 $\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{N}_2\text{O}$ 、或いは TEOS （テトラエチルオルソシリケート）+ O_2 等のガスの組み合わせで熱CVD（Chemical Vapor Deposition）によりシリコン酸化膜を形成している。また、シリコン窒化膜を堆積する場合には、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_3$ 或いは $\text{Si}_2\text{Cl}_6 + \text{NH}_3$ 等のガスの組み合わせで熱CVDによりシリコン窒化膜を形成している。

【0003】

ところで、半導体集積回路の配線等の更なる高微細化及び高集積化に伴って、上述したような絶縁膜もより薄膜化されており、しかも、熱CVDの成膜処理時の温度に関しても、下層にすでに形成されている各種の膜の電気的特性を維持する必要から、より低温化が進んでいる。

この点に関して、膜種にもよるが、例えばシリコン窒化膜を熱CVDにより堆積する場合、従来にあつては 760°C 程度の高温でこのシリコン窒化膜の堆積を行っていたが、最近にあつては 600°C 程度まで温度を下げて熱CVDにより堆積する場合もある。そして、周知のように、半導体集積回路を形成する場合、導電層や上述したような絶縁層を相互に積層しつつ、しかもパターンエッチングを行いながら多層構造とする。

【0004】

【特許文献1】

特開平11-172439号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、上述したような絶縁層を形成した後に、この上に別の薄膜を形成する場合には、上記絶縁層の表面が有機物やパーティクル等の汚染物が付着している可能性があるため、この汚染物を除去する目的で、上記半導体ウエハを希フッ酸等のクリーニング液に浸漬させて上記絶縁膜の表面をエッチングすることによりこの表面を非常に薄く削り取り、これにより上記汚染物を除去するクリーニング処理が行われる場合がある。

しかしながら、この場合、上記絶縁膜を例えば 760°C 程度の高温で成膜した

場合には、このような高温の熱CVDで形成した絶縁膜のクリーニング時のエッチングレートはかなり小さいので、クリーニング時にこの絶縁膜が過度に削り取られることがなく、膜厚の制御性が良い状態でクリーニング処理を行うことができる。

【0006】

これに対して、上記絶縁膜を例えば600℃程度の低い温度で成膜した場合には、このような低温の熱CVDで形成した絶縁膜のクリーニング時のエッチングレートはかなり大きいので、クリーニング時にこの絶縁膜が過度に削り取られる場合が発生し、クリーニング処理時の膜厚の制御性が劣ってしまう、といった問題があった。

本発明は、以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものである。本発明の目的は、比較的低温で成膜してもクリーニング時のエッチングレートを比較的小さくでき、もってクリーニング時の膜厚の制御性を向上させることができる成膜方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、絶縁膜のクリーニング時のエッチングレートについて鋭意研究した結果、ヘキサエチルアミノジシランを用いることにより、クリーニング時のエッチングレートを小さく抑制することができる、という知見を得ることにより本発明に至ったものである。

請求項1に係る発明は、真空引き可能になされた処理容器内に処理ガスを供給して所定のプロセス温度で被処理体の表面にシリコン窒化膜を形成する成膜方法において、前記処理ガスとしてアンモニアとヘキサエチルアミノジシランを用いるようにしたことを特徴とする成膜方法ある。

これによれば、処理ガスとしてアンモニアとヘキサエチルアミノジシランを用いてシリコン窒化膜を形成するようにしたので、これにより、比較的低温で成膜を行ってもクリーニング時のエッチングレートを比較的小さくでき、もってクリーニング時の膜厚の制御性を向上させることが可能となる。

【0008】

この場合、例えば請求項 2 に規定するように、前記プロセス温度は 430～550℃の範囲内である。

また、例えば請求項 3 に規定するように、前記アンモニアの流量は前記ヘキサエチルアミノジシランの 30～90 倍の範囲内である。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明に係る成膜方法の一実施例を添付図面に基づいて詳述する。

図 1 は本発明方法を実施するための成膜装置を示す構成図である。

この成膜装置 2 は、処理ガスとして例えばシリコン系材料ガスであるヘキサエチルアミノジシラン $[C_{12}H_{36}N_6 Si_2]$ (以下、HEAD とも称す) と NH_3 ガスとを用いてシリコン窒化膜 (以下、SiN とも称す) を堆積するものである。そのために、まず、この成膜装置 2 は、筒体状の石英製の内筒 4 とその外側に所定の間隙 10 を介して同心円状に配置した石英製の外筒 6 とよりなる 2 重管構造の処理容器 8 を有しており、その外側は、加熱ヒータ等の加熱手段 12 と断熱材 14 を備えた加熱炉 16 により覆われている。上記加熱手段 12 は断熱材 14 の内面に全面に亘って設けられている。

【0010】

この処理容器 8 の下端は、例えばステンレススチール製の筒体状のマニホールド 18 によって支持されており、内筒 4 の下端は、マニホールド 18 の内壁より内側へ突出させたリング状の支持板 18A により支持され、このマニホールド 18 の下方より多数枚の被処理体としての半導体ウエハ W を多段に載置した被処理体保持手段としての石英製のウエハポート 20 が昇降可能に挿脱自在になされている。本実施例の場合において、このウエハポート 20 には、例えば 150 枚程度の直径が 200 mm の製品ウエハと 20 枚程度のダミーウエハ等とを略等ピッチで多段に支持できるようになっている。すなわち、ウエハポート 20 には全体で 170 枚程度のウエハを収容できる。

【0011】

このウエハポート 20 は、回転テーブル 24 上に石英製の保温筒 22 を介して載置されており、この回転テーブル 24 は、マニホールド 18 の下端開口部を開

閉する蓋部 26 を貫通する回転軸 28 上に支持される。

そして、この回転軸 28 の貫通部には、例えば磁性流体シール 30 が介設され、この回転軸 28 を気密にシールしつつ回転可能に支持している。また、蓋部 26 の周辺部とマニホールド 18 の下端部には、例えば O リング等よりなるシール部材 32 が介設されており、容器内のシール性を保持している。

【0012】

上記した回転軸 28 は、例えばボートエレベータ等の昇降機構 34 に支持されたアーム 36 の先端に取り付けられており、ウエハボート 20 及び蓋部 26 等を一体的に昇降できるようになされている。また、上記マニホールド 18 の側部には、内筒 4 と外筒 6 の間隙 10 の底部から容器内の雰囲気を排出する排気口 38 が設けられており、この排気口 38 には、図示しない真空ポンプ等を介設した真空排気系が接続されている。

上記マニホールド 18 の側部には、内筒 4 内に所定の処理ガスを供給するためのガス供給手段 40 が設けられる。具体的には、このガス供給手段 40 は、成膜ガス供給系 42 と窒化ガス供給系 44 とよりなり、各ガス供給系 40、42 は、マニホールド 18 の側壁を貫通して設けられた直線状の成膜ガスノズル 48、窒化ガスノズル 50 をそれぞれ有している。

【0013】

そして、各ガスノズル 48、50 にはマスフローコントローラのような流量制御器 54、56 をそれぞれ介設した成膜用ガス流路 60、窒化用ガス流路 62 がそれぞれ接続されており、成膜ガス及び窒化ガスをそれぞれ流量制御しつつ供給できるようになっている。ここでは、例えば成膜ガスとして H E A D が用いられ、窒化ガスとしては N H ₃ ガスが用いられる。ここで、本実施例では処理容器 8 の内筒 4 の内径は 240 mm 程度、高さは 1300 mm 程度の大きさであり、処理容器 8 の容積は略 110 リットル程度である。

【0014】

次に、以上のように構成された装置を用いて行なわれる本発明の成膜方法について説明する。

まず、ウエハボートがアンロード状態で成膜装置が待機状態の時には、処理容

器 8 内はプロセス温度、例えば 450℃程度に維持されており、常温の多数枚、例えば 150 枚の製品ウエハ W と 20 枚のダミーウエハ等が載置された状態のウエハポート 20 を処理容器 8 内にその下方より上昇させてロードし、蓋部 26 でマニホールド 18 の下端開口部を閉じることにより容器内を密閉する。

そして、処理容器 8 内を真空引きして所定のプロセス圧力、例えば 106 Pa (0.8 Torr) 程度に維持すると共に、ウエハ温度を上昇させて成膜用のプロセス温度、例えば 450℃程度に安定するまで待機し、その後、所定の成膜ガスである HEAD ガスと窒化ガスである NH₃ ガスを、それぞれ流量制御しつつガス供給手段 40 の各ノズル 48、50 から供給する。このように両ガスは処理容器 8 の下部にそれぞれ供給されて混合し、処理空間 S を上昇しつつ反応してウエハ W の表面にシリコン窒化膜の薄膜を堆積することになる。

【0015】

この処理空間 S を上昇した処理ガスは、処理容器 8 内の天井部で折り返して内筒 4 と外筒 6 との間の間隙 10 を流下し、排気口 38 から外へ排気されることになる。ここで後述するように成膜時のプロセス温度は 430～550℃の範囲内であるのが好ましく、また NH₃ ガスの流量は HEAD ガスの流量の 30～90 倍の範囲内であるのが好ましい。そして、NH₃ ガスの流量は例えば 10～30 sccm の範囲内であるのが好ましい。またプロセス圧力は 27 Pa (0.2 Torr) ～1333 Pa (10 Torr) の範囲内であるのが好ましい。

【0016】

このように、NH₃ ガスと HEAD ガスとを用いて熱 CVD によりウエハ表面にシリコン窒化膜を形成すると、例えばジクロロシランと NH₃ ガスを用いて成膜を行った従来の成膜方法での成膜温度である例えば 760℃程度よりも低い温度で成膜したにもかかわらず、この表面のクリーニング処理時に用いられる希フッ酸に対するエッチングレートを小さくでき、この結果、クリーニング処理時にシリコン窒化膜が過度に削り取られることを防止して、この膜厚の制御性を向上させることが可能となる。

【0017】

ここでプロセス条件として、例えばプロセス温度やガス流量（ガス流量比）や

プロセス圧力等を種々変更してシリコン窒化膜を成膜してそのエッチングレートの評価したので、その評価結果について説明する。

図2はプロセス条件を種々変更して堆積させた各シリコン窒化膜とエッチングレートとの関係を示すグラフである。ここでは比較のためにヘキサクロロジシラン（以下、HCDとも称す）を用いて成膜したシリコン窒化膜（一部にエチレンガスを含む）についてもその評価結果を記載している。

また、エッチングレートに関しては、アンモニアガスとジクロロシラン（DCS）を用いてプロセス温度を760℃（従来の成膜方法）に設定して成膜したシリコン窒化膜のエッチングレートを基準（特性A参照）、すなわち“1”とした時の比較値を正規化エッチングレートとして表している。

【0018】

図2中の特性Bに示すようにヘキサクロロジシラン（HCD）とNH₃を用いてプロセス温度600℃で成膜した場合には、ガス種の違いもあるが、特性Aと比較して温度が160℃程度低いことから、SiN膜の正規化エッチングレートは5.01にまで上昇しており、好ましくないことが判明した。

また特性Cに示すようにHCDとNH₃を用いて（エチレンガスも一部加える）、プロセス温度450℃で成膜した場合には、特性Bと比較して温度が更に150℃程度低いことから、SiN膜の正規化エッチングレートは21.75まで上昇しており、極端に膜質が劣化して好ましくないことが判明した。

これに対して、特性Dに示すようにヘキサエチルアミノジシラン（HEAD）とNH₃を用いて、プロセス温度550℃で成膜した場合には、SiN膜の正規化エッチングレートは0.10程度であり、特性Aの1/10程度まで小さくなって特に良好な特性であることが判明した。

【0019】

そして、特性E及び特性Fに示すように、HEADとNH₃を用いて更にプロセス温度を450℃及び430℃へ低下させて成膜した場合には、SiN膜の正規化エッチングレートはそれぞれ0.67程度及び1.44程度であった。この特性E及び特性Fは、上記特性Dの場合程良好ではないが、前記特性Aと略同程度の特性を示しており、特性Eと特性Fも共に良好な特性を示していることが判

明した。

また更に、HEADとNH₃を用いてプロセス温度400℃で成膜処理を行ったところ、この時の膜質はSiO₂がほとんどの成分を占めており、SiN膜は形成できなかった。

【0020】

以上の結果より、特性D～特性Fに示すように、プロセス温度を430～550℃の範囲まで低下させても、従来、DCSガスを用いて760℃の温度で形成していたSiN膜と略同等、或いはそれ以下のエッチングレートのSiN膜を得られることが判明した。

また特性D～特性Fの各SiN膜の膜質を分析したところ、特性FのSiN膜は、窒素の混入量の点で、特性D及び特性EのSiN膜よりも膜質が若干劣っていた。

従って、SiN膜の膜質も考慮すると、プロセス温度は好ましくは450～550℃の範囲内が最適であることが判明した。

【0021】

また特性D～特性Fに示すように、ガス流量に関してはHEADガスを10 sccm～30 sccmの範囲で変化させているのに対して、NH₃ガスは900 sccmで固定しており、従って、NH₃ガスの流量はHEADガスの30～90倍の範囲内で変化させても、エッチングレートが小さくて、且つ膜質が良好なSiN膜を形成できることが判明した。

またプロセス圧力に関しては、特性D～特性Fに示すように、27 Pa (0.2 Torr)～106 Pa (0.8 Torr)の範囲内で変化させてもよく、更に、1330 Pa (10 Torr)程度までプロセス圧力を増加させて評価を行ったところ、この場合にもエッチングレートが低くて膜質が良好なSiN膜を得られることが判明した。

【0022】

尚、上記実施例では成膜装置として縦型のバッチ式の成膜装置を例にとって説明したが、これに限らず、横型のバッチ式の成膜装置、或いは被処理体を1枚ずつ処理する枚葉式の成膜装置にも、本発明を適用することができる。

また、被処理体としては、半導体ウエハに限定されず、ガラス基板やLCD基板等にも、本発明を適用することができる。

【0023】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の成膜方法によれば、次のように優れた作用効果を発揮することができる。

アンモニアとヘキサエチルアミノジシランとを用いてシリコン窒化膜を形成するようにしたので、比較的低温で成膜を行ってもクリーニング時のエッチングレートと比較的小さくでき、もってクリーニング時の膜厚の制御性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明方法を実施するための成膜装置を示す構成図である。

【図2】

プロセス条件を種々変更して堆積させた各シリコン窒化膜とエッチングレートとの関係を示すグラフである。

【符号の説明】

- 2 成膜装置
- 8 処理容器
- 12 加熱手段
- 20 ウエハボート（被処理体支持手段）
- 40 ガス供給手段
- 42 成膜ガス供給系
- 44 窒化ガス供給系
- 60 成膜用ガス流路
- 62 窒化用ガス流路
- W 半導体ウエハ（被処理体）

【書類名】

図面

【図 1】

20 ウェハポート(被処理体支持手段)

16 加熱炉

8 处理容器

2 加熱手段

2 成膜裝置

排气

ガス供給手段

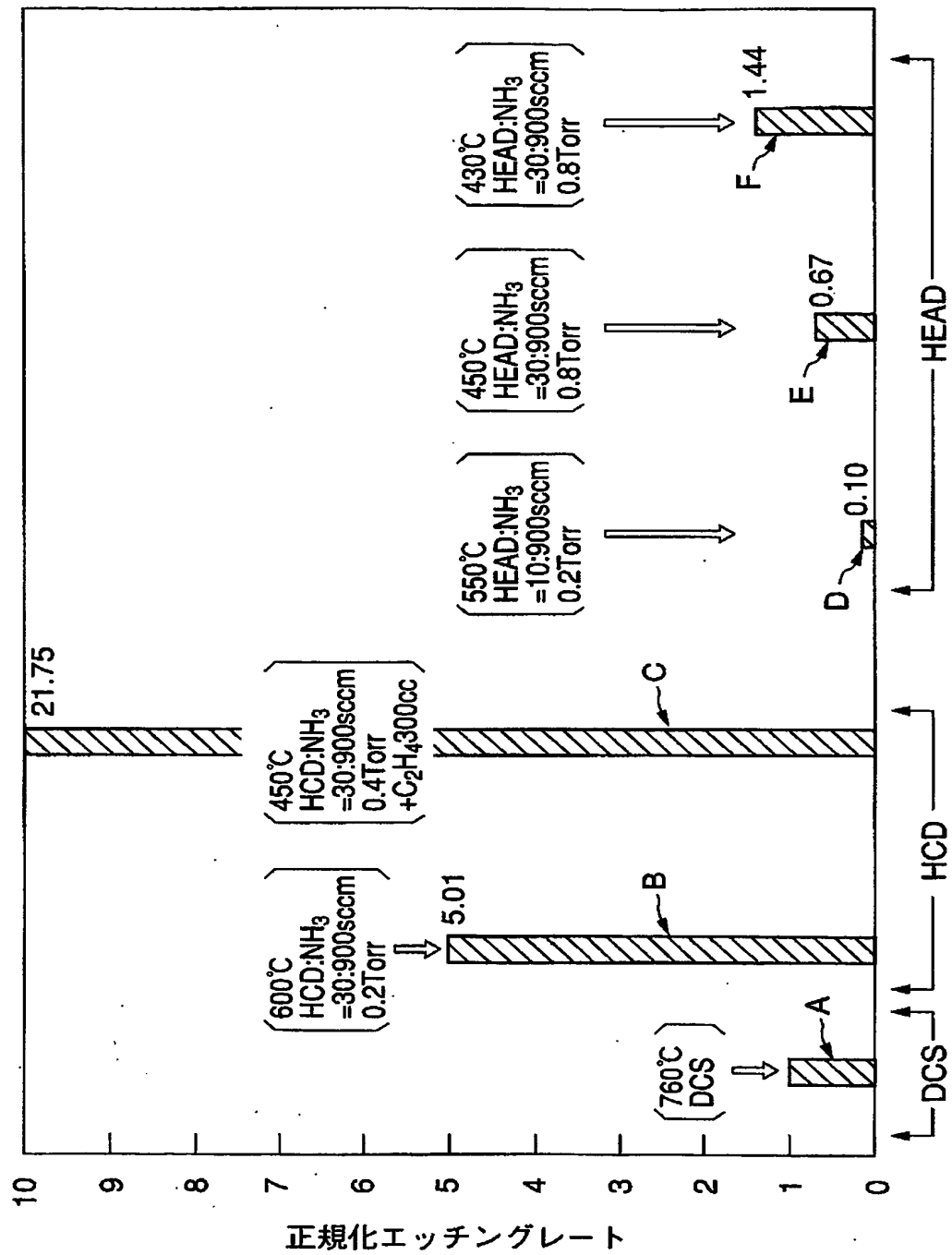
$$\text{NH}_3$$

HEAD

(八千九百)

アミノジシタン)

【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 比較的低温で成膜してもクリーニング時のエッチングレートを比較的小さくでき、もってクリーニング時の膜厚の制御性を向上させることができる成膜方法を提供する。

【解決手段】 真空引き可能になされた処理容器 8 内に処理ガスを供給して所定のプロセス温度で被処理体の表面にシリコン窒化膜を形成する成膜方法において、前記処理ガスとしてアンモニアとヘキサエチルアミノジシランを用いる。これにより、比較的低温で成膜を行ってもクリーニング時のエッチングレートを比較的小さくできる。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-016659
受付番号	50300117373
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 1月27日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 1月24日
-------	-------------

次頁無

特願 2003-016659

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000219967]

- | | |
|----------|----------------|
| 1. 変更年月日 | 1994年 9月 5日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 東京都港区赤坂5丁目3番6号 |
| 氏 名 | 東京エレクトロン株式会社 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 2003年 4月 2日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 東京都港区赤坂五丁目3番6号 |
| 氏 名 | 東京エレクトロン株式会社 |